

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152329

(43) 公開日 平成11年(1999)6月8日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 69/26
73/10

識別記号

F I
C 0 8 G 69/26
73/10

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-320649
(22) 出願日 平成9年(1997)11月21日

(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 大江 匡之
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(72) 発明者 内村 俊一郎
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

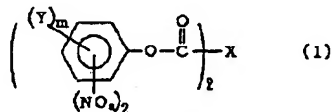
(54) 【発明の名称】 ポリアミド又はその誘導体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 クロロイオンの混入するような原料を使用せず、かつフェノール性水酸基やカルボキシル基を含むアミン類を使用しても副反応によるゲル化の起こらない、半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等に好適なポリアミド又はその誘導体の製造方法を提供する。

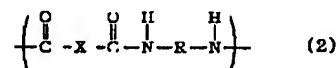
【解決手段】 一般式(1)

【化1】



(式中Xは、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた、2価の残基を示し、Yはハロゲン原子又はアルキル基を示し、mは0~3の整数を示す)で表される反応活性なエステルと、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミン化合物とを反応させることを特徴とする、一般式(2)

【化2】

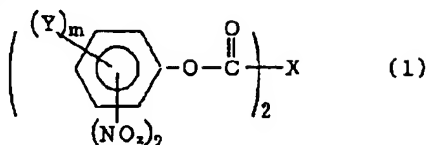


(式中Xは、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた、2価の残基を示し、Rは、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミンのアミノ基を除いた2価の残基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド又はその誘導体の製造法。

【特許請求の範囲】

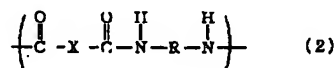
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中Xは、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた、2価の残基を示し、Yはハロゲン原子又はアルキル基を示し、mは0～3の整数を示す)で表される反応活性なエステルと、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミン化合物とを反応させることを特徴とする、一般式(2)

【化2】



(式中Xは、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた、2価の残基を示し、Rは、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミンのアミノ基を除いた2価の残基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド又はその誘導体の製造法。

【請求項2】 一般式(1)で示される反応活性なエステルが、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸と、ジニトロフェノール化合物とを、縮合剤としてカルボジイミド化合物の存在下に反応させて得られるものである請求項1記載のポリアミド又はその誘導体の製造法。

【請求項3】 反応活性なエステルとジアミン化合物を反応させる際に、三級アミンを触媒に使用する請求項1又は2記載のポリアミド又はその誘導体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するポリアミド酸エステル、ヒドロキシポリアミド等のポリアミド又はその誘導体の製造法に関し、さらに詳しくは、加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポリイミド系耐熱性高分子となるフェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するポリアミド酸エステル類、又は、ポリベンゾオキサゾール系耐熱性高分子となるフェノール性水酸基を有するヒドロキシポリアミド等の製造に好適な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、ポリイミド前駆体のポリアミド酸エステルを合成する方法としては、米国特許3,957,512号のKleeburgらおよび米国特許4,010,831号のRubnerら

の方法による酸塩化物を経由する方法が知られている。具体的には、これらの特許で使用されている方法は、テトラカルボン酸二無水物誘導体にヒドロキシメタクリレートのようなアルコールを反応させ、得られたテトラカルボン酸ジエステル体の反応溶液に、塩化チオニルのような酸クロ化剤を添加し、カルボン酸を酸塩化物に変換した後、ジアミン類との反応を行いポリアミド酸エステルを合成するという方法である。

【0003】また、米国特許4,654,415号のAhneらによるテトラカルボン酸二無水物誘導体とアルコールとの反応により得られるテトラカルボン酸ジエステル体とジアミン類との反応の縮合剤にカルボジイミド類を使用する製造方法が知られている。また、米国特許4,551,522号のFrydらによるテトラカルボン酸二無水物誘導体とジアミン類との反応により得られるポリアミド酸誘導体に、カルボジイミド類またはトリフルオロ酢酸無水物を反応させイソイミド誘導体に変換した後、アルコール類との反応を行いポリアミド酸エステルを製造する方法が知られている。また、ポリベンゾオキサゾール前駆体を合成する方法としては、米国特許4,339,521号および米国特許4,395,482号のAhneらの方法によるジカルボン酸塩化物とヒドロキシ含有ジアミンとの反応によりポリアミドを製造する方法が知られている。

【0004】Kleeburgら、RubnerらやAhneらの酸塩化物を経由する方法は、強い酸性条件化で反応を行っており、酸性ガスの発生、大量の酸性排水がでる等の問題がある。また、ポリアミド酸エステル誘導体やヒドロキシポリアミドを半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等に使用する場合においては、半導体表面の汚染、金属表面の腐食等の問題より、使用するポリマー中に塩素イオンが混入しているのは非常に問題となるが、この製造方法では反応に塩素化物を使用するため、ポリマー中に塩素イオンが残留し、これを水洗等の方法で数ppmまで低減させるのは非常に困難である。

【0005】また、HellmutらやFrydらの製造方法は、反応原料に塩素イオンを含まないため塩素イオンの問題点はないが、これらの方法をフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミン化合物類との反応に使用した場合、ジアミン類中のフェノール基やカルボキシル基が反応に関与するため、反応物がゲル化を起こしてしまうという問題点がある。

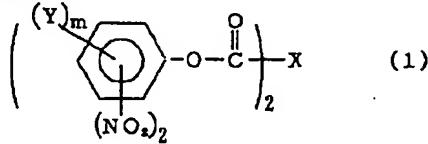
【0006】

【発明が解決しようとする課題】請求項1、2及び3記載の発明は、前記した従来技術の問題点を解決するものであり、クロロイオンの混入するような原料を使用せず、かつフェノール性水酸基やカルボキシル基を含むアミン類を使用しても副反応によるゲル化の起こらない、半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等に好適なポリアミド又はその誘導体の製造方法を提供するものである。

【0007】

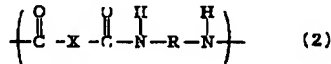
【課題を解決するための手段】即ち本発明は、一般式(1)

【化3】



(式中Xは、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた、2価の残基を示し、Yはハロゲン原子又はアルキル基を示し、mは0~3の整数を示す)で表される反応活性なエステルと、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミン化合物とを反応させることを特徴とする、一般式(2)

【化4】



(式中Xは、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた、2価の残基を示し、Rは、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミンのアミノ基を除いた2価の残基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド又はその誘導体の製造法に関する。

【0008】また本発明は、前記一般式(1)で示される反応活性なエステルが、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸と、ジニトロフェノール化合物とを、縮合剤としてカルボジイミド化合物の存在下に反応させて得られるものであるポリアミド又はその誘導体の製造法に関する。さらに本発明は、反応活性なエステルとジアミン化合物を反応させる際に、三級アミンを触媒に使用する前記ポリアミド又はその誘導体の製造法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において使用する、一般式(1)で示される反応活性なエステルは、一般にテトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸と、ジニトロフェノール化合物とを反応させて得られる。前記テトラカルボン酸ジエステルは、一般的にはテトラカルボン酸二無水物とアルコールとの反応により得られる。

【0010】前記テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジ

フェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の芳香族系テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンジカルボン酸二無水物、シクロヘキサンジカルボン酸二無水物、ブタンジカルボン酸二無水物等が挙げられるが、電子部品の材料とされる際には芳香族系テトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0011】また、アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等のアルキルアルコール、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アリルアルコール等の不飽和結合含有アルコール、フェノール、ベンジルアルコールなどのモノアルコールなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0012】テトラカルボン酸二無水物とアルコールの反応は、特に制限はなく、例えば、テトラカルボン酸二無水物1モルに対して、アルコールを好ましくは2~3モル配合し、これらを溶媒中で、10~150℃の温度で反応させることができる。このエステル化反応に関しては、酸二無水物やアルコールの反応性に応じて塩基触媒を添加して行うことができる。塩基触媒としては、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2,4-ジメチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、3,5-ジメチルピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、トリエチルアミン、トリアロピリジン、トリブチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等が挙げられる。これらの塩基触媒を反応性に応じて、酸二無水物に対して0.01~3モル使用して反応を行うことができる。

【0013】前記ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジ安息香酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2'-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-ブロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。電子部品の材料とされる際には芳香族系ジカルボン酸が好ましい。

【0014】本発明で使用されるフェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミン化合物としては、一般のアミノ基を2つ有するジアミン、例えば、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メチレン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジカルボキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル等の芳香族系ジアミン化合物などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0015】また、上記フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミン化合物の他にフェノール性水酸基又はカルボキシル基を含有しないジアミンを一部使用しても反応に何ら差し支えはない。そのようなジアミンとしては、一般のアミノ基を2つ有するジアミン、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノ

キシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0016】テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸と、ジアミン化合物を反応させる際には、縮合剤を用いることが好ましく、縮合剤としてはカルボジイミド化合物が好ましく、カルボジイミド化合物としては、種々のものを使用することができる。具体的な例としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジエチルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、N-エチル-N'-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド及びその塩酸塩等が挙げられる。また、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸と、ジアミン化合物を反応させる際に使用されるジニトロフェノール化合物の具体的な例としては、2, 4-ジニトロフェノール、2, 5-ジニトロフェノール、ジニトロフェノールの異性体混合物、これらのベンゼン環上の水素原子の1~3個がハロゲン原子又はアルキル基(好ましくは炭素原子数1~3のもの)で置換された化合物等が挙げられる。中でも、2, 4-ジニトロフェノール、2, 5-ジニトロフェノール、ジニトロフェノールの異性体混合物が好ましいものとして挙げられる。

【0017】テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸と、ジニトロフェノール化合物との縮合反応を行う際は、反応液をそのままジアミン化合物との反応に使用できることと、生成するポリアミド又はポリアミド酸エステルの溶解性及びポリアミド又はポリアミド酸エステルの取り出しの面で優れることから、反応溶媒として非プロトン性の極性溶媒を使用することが好ましい。非プロトン性の極性溶媒の例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリルトリアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等が挙げられる。

【0018】テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸とジニトロフェノール化合物との縮合反応を行う際の反応条件は、特に制限はないが、次のような条件とすることが好ましい。反応温度としては、反応速度の問題から-20℃~80℃が好ましく、-10℃~30℃がさらに好ましい。また、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸に対するジニトロフェノール類とカルボジイミド化合物の使用量は、カルボキシル基の当量以上とすることが好ましく、通常1当量~1.5当量程度用いるのがより好ましい。反応溶媒の使用量は、縮合剤に対して3重量倍~10重量倍が好ましい。反応時間は、1時間~24時間が好ましい。また、反応を促進させるために、ヒリジン、トリエチルアミン等の塩基を添加し

てもよい。

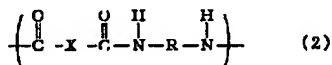
【0019】以上により得られる反応活性なエステルを、次にジアミン化合物と縮合反応させる。この縮合反応は反応溶媒中で行うことが好ましく、反応溶媒としては、原料及び生成したポリマーの溶解性、ポリマーの取り出しの面より、非プロトン性の極性溶媒を使用した方が好ましい。具体的な溶媒の例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリルトリアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等が挙げられる。

【0020】反応活性なエステルとジアミン化合物との縮合反応を行う際の反応条件は、特に制限はなく、例えば次のような条件が用いられる。反応温度は、反応速度の問題から0℃～150℃が好ましく、10℃～100℃がさらに好ましい。反応活性なエステルに対するジアミン化合物の使用量は、通常0.8当量～1.2当量程度用いるのが好ましい。溶媒の使用量は、反応活性なエステルに対して3重量倍～10重量倍が好ましい。反応時間は、1時間～24時間が好ましい。

【0021】また、反応活性なエステルとジアミン化合物の反応は、三級アミンを触媒に使用すると、反応を促進することができるので好ましい。使用できる三級アミンの具体的な例としては、ピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、トリプロピリアミン等が挙げられる。三級アミンの使用量は、ジニトロフェノールのエステル類に対して0.1当量～5当量が好ましく、0.5当量～3当量がより好ましい。

【0022】以上の方法により、一般式(2)

【化5】



(式中Xは、テトラカルボン酸ジエステル又はジカルボン酸のカルボキシル基を除いた、2価の残基を示し、Rは、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するジアミンのアミノ基を除いた2価の残基を示す)で表される繰返し単位を有するポリアミド又はその誘導体が製造される。この単離は、ろ過、洗浄、水または有機溶剤による再沈殿等の公知の技術を用いることにより行うことができる。

【0023】得られるポリアミド又はその誘導体は、縮合剤にハロゲン化剤等を使用しないので、クロロイオン等が殆ど含まれておらず、ゲル化も起こしていないので、半導体素子の層間絶縁膜、表面保護膜用のポジ型又はネガ型の感光性樹脂組成物に含まれるポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体などとして有用である。なお、ポリイミド前駆体は、一般に、前記一般式(1)及び(2)のXが、テトラカルボン酸ジエステルの残基の場合であり、ポリベンゾオキサゾール前駆体

は、一般に、前記一般式(1)及び(2)のXが、ジカルボン酸の残基であり、かつ、Rがフェノール性水酸基をアミノ基に対してオルト位に有するジアミン残基の場合である。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物30g(0.096モル)、n-ブタノール15g(0.204モル)、ピリジン16.2g(0.204モル)、γ-ブチロラクトン140gを仕込み、室温で一晩反応を行い、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ(n-ブチルエステル)溶液を得た。次いで、この反応溶液に2, 4-ジニトロフェノール37.5g(0.204モル)を加え溶解させた後、氷冷下でN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド40.8g(0.204モル)をγ-ブチロラクトン40gに溶かした溶液を30分間かけて滴下した。滴下後、5～10℃で1時間攪拌した。反応終了後、析出したN, N'-ジシクロヘキシル尿素をろ別した。

【0025】攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコに、ろ液と2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン24.9g(0.069モル)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン7.2g(0.03モル)のN-メチルピロリドン105gの溶液を仕込み、50℃で5時間攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を2リットルの水に投入し、析出物を回収し、2リットルの70℃の温水で30分間懸濁洗浄後ろ過する工程を3回行った。回収した生成物を40℃で48時間減圧乾燥してポリアミド酸エステル体(ポリイミド前駆体)を得た。得られたポリアミド酸エステル体の重量平均分子量は11, 400であった(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値。測定装置：(株)日立製作所製、カラム：GL-S300MPT-5(日立化成工業(株)製)2本を直列に接続し使用、溶離液：THF/DMF=1/1、流速：1ml/分、検出波長：310nm)。

【0026】実施例2

ジアミンとの縮合反応の際に、さらにトリエチルアミン19.4g(0.192モル)を添加し、室温で8時間反応する以外は、実施例1と全く同様な方法で反応を行いポリアミド酸エステル体(ポリイミド前駆体)を得た。得られたポリアミド酸エステル体の重量平均分子量は20, 400であった。

【0027】実施例3

ジアミンとして、3, 5-ジアミノ安息香酸9.0g(0.059モル)、4, 4'-ジアミノジフェニルエ

ーテル8.0g(0.040モル)を使用する以外は、実施例1と全く同様な方法で反応を行いポリアミド酸エステル体(ポリイミド前駆体)を得た。得られたポリアミド酸エステル体の重量平均分子量は22,000であった。

【0028】実施例4

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、テレフタル酸16.9g(0.102モル)、2,4-ジニトロフェノール37.5g(0.204モル)、ピリジン16.2g(0.204モル)、γ-ブチロラクトン140gを仕込み溶解させた。この溶液に、氷冷下でN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド40.8g(0.204モル)をγ-ブチロラクトン40gに溶かした溶液を30分間かけて滴下した。滴下後、5~10℃で1時間攪拌した。反応終了後、析出したN,N'-ジシクロヘキシル尿素をろ別した。

【0029】攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコに、上記ろ液と2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン24.9g(0.069モル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン7.2g(0.03モル)のN-メチルピロリドン105gの溶液を仕込み、50℃で5時間攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を2リットルの水に投入し、析出物を回収し、2リットルの70℃の温水で30分間懸濁洗浄後ろ過する工程を3回行った。回収した生成物を40℃で48時間減圧乾燥してポリアミド体(ポリベンゾオキサゾール前駆体)を得た。得られたポリアミド体の重量平均分子量は19,500であった。

【0030】比較例1

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、ピロメリット酸二無水物21.8g(0.10モル)、n-ブタノール15.6g(0.21モル)、ピリジン16.6g(0.21モ

ル)、γ-ブチロラクトン105gを仕込み、室温で一晩反応を行い、ピロメリット酸ジ(n-ブチルエステル)溶液を得た。得られた反応液中に氷冷下で、1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド41.2g(0.20モル)をγ-ブチロラクトン40gに溶かした溶液を10分間で滴下した。この反応液に氷冷下で、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン25.6g(0.070モル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン7.5g(0.030モル)をN-メチル-2-ピロリドン60gに溶かした溶液を20分間で滴下した。その後、氷冷下で攪拌を続けたところ、ゲル化が起こり反応物が溶媒に不溶となった。

【0031】比較例2

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン20.7g(0.056モル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン6.0g(0.024モル)をN-メチル-2-ピロリドン120gに溶解させ、これに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物20g(0.064モル)を10分間かけて分割添加した。添加後、45℃で2時間反応して、ポリアミド酸溶液を得た。この反応液に、氷冷下でイソイミド化剤の無水トリフルオロ酢酸28.4g(0.14モル)を滴下したところ、ゲル化が起こり反応物が溶媒に不溶となった。

【0032】

【発明の効果】請求項1、2及び3記載のポリアミド又はその誘導体の製造法によれば、クロロイオンの混入するような原料を使用せず、かつフェノール性水酸基やカルボキシル基を含むアミン類を使用しても副反応によるゲル化の起こらない、半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等に好適なポリアミド又はその誘導体を、容易に製造することができる。